第51卷 第12期 金属学报 Vol.51 No.12
2015年12月 第1545-1552页 ACTA METALLURGICA SINICA Dec. 2015 pp.1545-1552

Zr-0.72Sn-0.32Fe-0.14Cr-*x*Nb合金在500 ℃过热蒸汽中的耐腐蚀性能*

王波阳[1)] 周邦新[1,2)] 王 桢[1)] 黄 娇[1)] 姚美意[1,2)] 周 军[3)]

1) 上海大学材料研究所, 上海 200072

2) 上海大学微结构重点实验室, 上海 200444

3) 西部新锆核材料科技有限公司, 西安 710016

摘 要 选用织构相同的Zr-0.72Sn-0.32Fe-0.14Cr-*x*Nb (x=0, 0.12, 0.28, 0.48, 0.97, 质量分数, %)合金片状样品, 利用高压釜在500 ℃, 10.3 MPa过热蒸汽中进行500 h的腐蚀实验, 用TEM和SEM分别观察了合金的显微组织和氧化膜断口形貌, 研究了Nb含量对锆合金耐腐蚀性能的影响. 结果表明, 5种合金样品都未出现疖状腐蚀, 并且各自的轧面(S_N面)、垂直于轧向的截面(S_R面)和垂直于横向的截面(S_T面)上氧化膜的厚度没有明显差异, 没有腐蚀各向异性的特征. 当Nb含量超过0.28%后, 腐蚀250 h后合金的腐蚀速率随着Nb含量的增加而增加, 合金的耐腐蚀性能变差. Nb的添加会对合金中第二相的晶体结构产生影响, 低Nb的合金中主要含fcc结构的$Zr(Fe, Cr)_2$或$Zr(Fe, Cr, Nb)_2$型第二相, 而高Nb的合金中主要含hcp结构的$Zr(Fe, Cr, Nb)_2$型第二相.

关键词 锆合金, Nb, 第二相, 耐腐蚀性能

中图法分类号 TL341 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2015)12-1545-08

CORROSION RESISTANCE OF Zr-0.72Sn-0.32Fe-0.14Cr-*x*Nb ALLOYS IN 500 ℃ SUPERHEATED STEAM

WANG Boyang [1)], *ZHOU Bangxin* [1,2)], *WANG Zhen* [1)], *HUANG Jiao* [1)], *YAO Meiyi* [1,2)], *ZHOU Jun* [3)]

1) Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072

2) Laboratory for Microstructures, Shanghai University, Shanghai 200444

3) Western Energy Material Technologies Co. Ltd., Xi'an 710016

Correspondent: ZHOU Bangxin, professor, Tel: (021)56335353, E-mail: zhoubx@shu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.51471102)

Manuscript received 2015-05-10, in revised form 2015-06-26

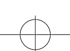
ABSTRACT Zirconium alloys with low alloying content are mainly used in the nuclear industry as structural materials because of their superior properties in terms of thermal neutron transparency, mechanical strength and corrosion resistance. They are used for fuel cladding tubes and channels. The reaction between zirconium and water at high temperature forms oxide film on the surfaces. In order to further improve the corrosion resistance of Zr-based cladding tubes, research has continued on developing new zirconium alloys. The corrosion resistance of Zr-0.72Sn-0.32Fe-0.14Cr-*x*Nb alloys (x=0, 0.12, 0.28, 0.48, 0.97, mass fraction, %) was investigated in a superheated steam at 500 ℃ and 10.3 MPa by autoclave tests. All the plate specimens of zirconium alloys with thickness of 2.8 mm have a similar texture. The microstructure of alloys and oxide films on the corroded specimens were observed by TEM and SEM. The results showed that no nodular corrosion appeared on these alloys for 500 h exposure. The

*国家自然科学基金资助项目 51471102

收到初稿日期: 2015-05-10, 收到修改稿日期: 2015-06-26

作者简介: 王波阳, 男, 1990年生, 硕士生

DOI: 10.11900/0412.1961.2015.00254



thickness of oxide layers developed on the rolling surface (S_N), the surface perpendicular to the rolling direction (S_R) and the surface perpendicular to the transversal direction (S_T) after 500 h exposure was close to each other. There was no anisotropic corrosion resistance for these alloys. The corrosion rate of the alloys increased with the increase of Nb content after 250 h exposure when the Nb content exceeded 0.28%. In the alloy with low Nb content, the fcc-Zr(Fe, Cr)$_2$ or fcc-Zr(Fe, Cr, Nb)$_2$ precipitate was mainly formed, while the hcp-Zr(Fe, Cr, Nb)$_2$ precipitate was frequently observed in the alloy with high Nb content. The corrosion resistance of Zr-0.72Sn-0.32Fe-0.14Cr-*x*Nb alloys was improved by decreasing the Nb/Fe ratio. From a point of view for the improving corrosion resistance, the addition of Nb no more than 0.3% is recommended.

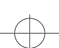
KEY WORDS zirconium alloy, Nb, second phase, corrosion resistance

由于锆合金具有较低的热中子吸收截面、良好的耐腐蚀性能及高温力学性能, 被广泛应用于水冷核反应堆的燃料元件包壳材料. 为了降低燃料循环成本, 核电站不断加深燃料燃耗, 燃料元件的换料周期也被不断延长, 因此对锆合金的性能提出了更高的要求. 自上世纪70年代以来, 各国不断研发性能更加优良的锆合金, 如ZIRLO合金、M5合金、E635合金等[1~6]. 研究[7~10]表明, 新型Zr-Sn-Nb系合金比传统的Zr-Sn系合金具有更加优良的性能, 进一步优化合金元素的含量及显微组织, 对改善锆合金的性能还有很大潜力.

Zhou等[11]研究大晶粒的Zr-4合金在500 ℃, 10.3 MPa过热蒸汽中的腐蚀行为, 结果发现晶粒表面取向在(11$\bar{2}$0)至(01$\bar{1}$0)之间的氧化膜较厚, 氧化速率较快, 而晶粒表面取向分布在(0001)附近的氧化膜较薄, 氧化速率较慢. 腐蚀12 h后, 晶粒表面取向在(11$\bar{2}$0)至(01$\bar{1}$0)之间的氧化膜已经发展为疖状腐蚀斑, 氧化膜的厚度与晶粒表面取向分布在(0001)附近的氧化膜相差数十倍. 孙国成等[12]研究了具有轧制再结晶织构的板状Zr-4细晶合金以及含有Nb的N18和ZIRLO锆合金细晶在500 ℃过热蒸汽中的耐腐蚀性能, 采用测量氧化膜厚度随腐蚀时间变化的方法来评价板状样品的轧面(S_N面)、垂直于横向的截面(S_T面)和垂直于轧向的截面(S_R面)这3个面上耐腐蚀性能的差别, 结果表明, Zr-4合金的3个不同面上的耐疖状腐蚀性能存在明显差别, S_T面和S_R面上更容易产生疖状腐蚀. 但含有Nb的N18和ZIRLO合金在3个不同面上都没有产生疖状腐蚀, 耐腐蚀性能也没有差别, 如果只比较S_N面上氧化膜厚度的变化, N18和ZIRLO合金轧面的耐腐蚀性能反而比Zr-4的差. 姚美意等[13]研究了添加Nb对Zr-4合金在500 ℃过热蒸汽中耐腐蚀性能的影响, 结果发现, 添加0.1%Nb后可以抑制Zr-4合金在500 ℃过热蒸汽中疖状腐蚀的产生. 由此可知, 锆合金在腐蚀过程中, 不同取向的晶粒表面上氧化膜的生长可能存在差异, 表现出腐蚀各向异性的现象, 并且这种各向异性特征还会受到合金成分的影响. 为探讨添加合金元素Nb对Zr-Sn系合金耐腐蚀性能的影响, 本工作研究了添加不同含量的Nb元素对Zr-0.72Sn-0.32Fe-0.14Cr合金在500 ℃过热蒸汽中的耐腐蚀性能影响.

1 实验方法

实验材料为Zr-0.72Sn-0.32Fe-0.14Cr-*x*Nb合金(质量分数, %, 下同), Nb的添加量分别为0, 0.12%, 0.28%, 0.48%和0.97%, 分别定义为0Nb, 0.12Nb, 0.28Nb, 0.48Nb和0.97Nb合金. 每种合金由20 kg的铸锭经热锻、β相加热水淬、热轧和冷轧加工制成厚约2.8 mm的板材. 利用电火花线切割将板材加工成尺寸为22 mm×15 mm的片状样品, 用水磨砂纸打磨掉样品上因线切割造成的损伤层, 使片状样品表面规整光滑. 打磨后的样品经30%H_2O+30%HNO_3+30%H_2SO_4+10%HF (体积分数)的混合酸酸洗及自来水和去离子水清洗后, 在580 ℃真空退火5 h. 利用低速锯切取试样, 样品经过电解抛光, 在具有电子背散射衍射(EBSD)系统的Apollo 300扫描电镜(SEM)上分析各个样品的织构. 此外, 从5种合金样品中选取部分样品进行酸洗减薄和双喷电解抛光, 制成透射电镜(TEM)样品, 用JEM-2010F型高分辨TEM及其配置的能谱仪(EDS)分析各合金中第二相的形貌和成分, 并通过选区电子衍射(SAED)测定第二相的晶体结构. 样品经过酸洗、自来水冲洗和去离子水清洗并煮沸3次, 再放入静态高压釜中进行500 ℃, 10.3 MPa过热蒸汽腐蚀实验, 间隔一定时间停釜, 称量样品的腐蚀增重, 腐蚀增重是3~8块平行实验样品的平均值. 利用低速锯从部分腐蚀后的样品上切割试样, 制备氧化膜的断口试样, 利用Apollo 300 SEM观察氧化膜的断口形貌并测量氧化膜的厚度.



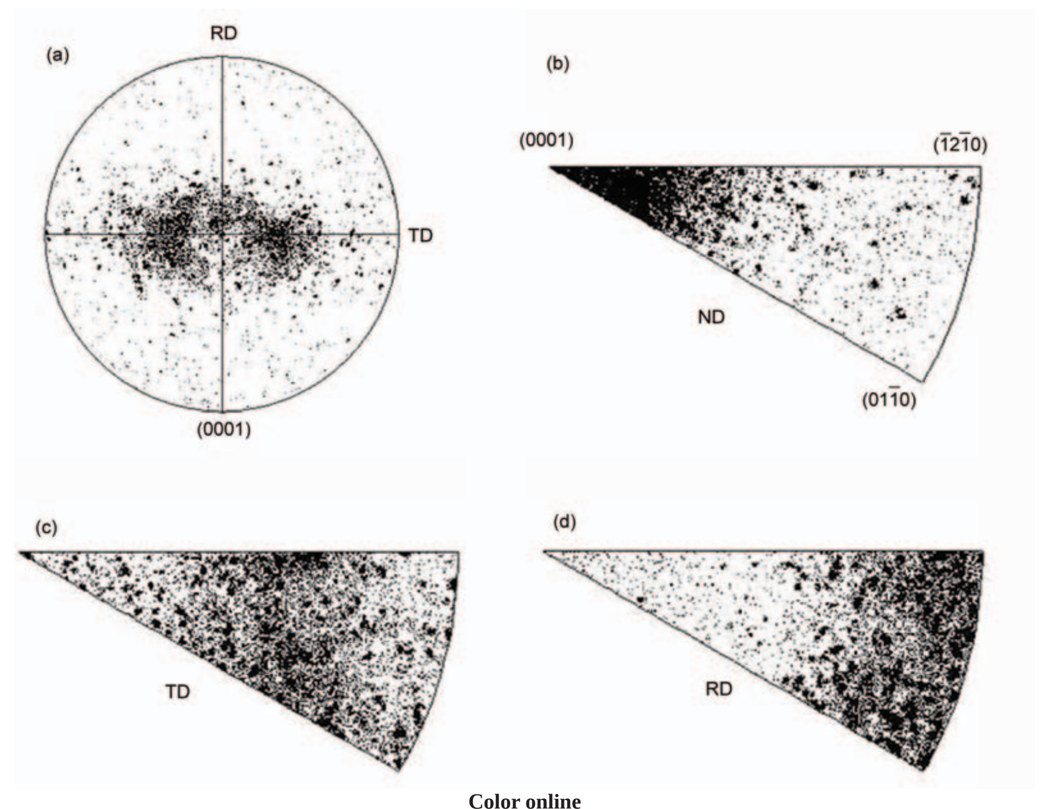


2 实验结果与讨论

2.1 合金微观组织表征

2.1.1 织构分析　　5 种不同 Nb 含量的合金样品经过退火再结晶后织构相似, 具有典型的板型轧制织构的特征. 图 1 是 0.97Nb 合金样品经过 580 ℃退火 5 h 后的(0001)极图和 S_N 面法向(ND)、S_R 面法向(轧向, RD)、S_T 面法向(横向, TD)的反极图. 可以看出, 轧面上大部分晶粒的[0001]方向沿着 ND 方向, 并且向 TD 方向倾斜分布, 表 1 列出了 5 种锆合金样品 S_N, S_R 和 S_T 面法向上织构因子 f_N, f_R 和 f_T, 该因子表示所有晶粒的[0001]在这 3 个方向上的分布比例, 可以看出 f_N 数值较大, 表明晶粒的[0001]在 ND 方向分布的比例较大, 而 5 种样品的 f_R 和 f_T 都较小, 表明晶粒的[0001]沿 RD 和 TD 方向分布比例较小.

2.1.2 显微组织　　图 2 是 0Nb, 0.12Nb 和 0.97Nb 合金基体的 TEM 像. 由于 Fe 和 Cr 在 α-Zr 中的固溶度极低, 合金中大部分的 Fe 和 Cr 以第二相的形式析出. 0Nb 合金与 0.12Nb 合金中析出第二相的数量大致相当, 大部分第二相粒子的尺寸较小(<100 nm), 但也存在少量尺寸较大的第二相粒子(200~300 nm). 而 Nb 含量达到 0.97%时, 析出的第二相数量比 0Nb 和 0.12Nb 合金有所增加, 第二相粒子的尺寸分布与 0Nb 和 0.12Nb 合金相似. 对第二相进行的 EDS 分析结果表明, 0Nb 合金中第二相的主要元素成分为 Zr, Fe 和 Cr, 添加 0.12%Nb 后, 大部分第



Color online

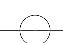
图 1 0.97Nb 合金经 580 ℃退火 5 h 后的(0001)极图和其轧面法向(ND)、横向(TD)及轧向(RD)的反极图

Fig.1 (0001) pole figure (a), inverse pole figures of the normal direction (ND) to rolling surface (b), transversal direction (TD) (c) and rolling direction (RD) (d) of 0.97Nb alloy annealed at 580 ℃ for 5 h

表 1 Zr-0.72Sn-0.32Fe-0.14Cr-xNb 合金沿 ND, RD 和 TD 的织构因子 f_N, f_R 和 f_T

Table 1 Texture factors f_N, f_R and f_T in ND, RD and TD for Zr-0.72Sn-0.32Fe-0.14Cr-xNb alloys

Specimen	f_N	f_R	f_T
0Nb	0.765	0.059	0.176
0.12Nb	0.658	0.078	0.264
0.28Nb	0.703	0.083	0.213
0.48Nb	0.727	0.053	0.220
0.97Nb	0.701	0.061	0.238



二相的成分也是Zr, Fe和Cr, 即使在一些第二相中检测到含有Nb, 其原子分数也都在1.5%以下, 说明0.12Nb合金中的Nb基本都固溶在α-Zr基体中. 而0.97Nb合金中析出第二相的成分主要为Zr, Fe, Cr和Nb, 其中Nb的原子分数大都在20%左右, 但并未检测到第二相β-Nb. Toffolon等[14]在研究Zr-Nb-Fe合金中的富Zr端的相图时曾发现, 在580 ℃准平衡等温截面图中, Fe对Nb在α-Zr中的固溶度影响很大, 当Fe含量达到0.3%时, Nb含量在1%及以下的合金中都不会析出β-Nb相, 因此, Nb含量较高时, 0.97Nb合金中没有检测到第二相β-Nb.

图3给出了0Nb, 0.12Nb和0.97Nb合金部分第二相粒子的形貌和SAED谱. 在对合金中第二相粒子的选区电子衍射分析中发现, 随Nb含量的增加, 析出第二相的晶体结构会发生明显的变化. 在0Nb合金与含Nb较少的0.12Nb和0.28Nb合金中, 多数第二相粒子为fcc结构的$Zr(Fe, Cr)_2$, 其中微量Nb元素进入到$Zr(Fe, Cr)_2$中形成$Zr(Fe, Cr, Nb)_2$第二相, 较少量的第二相为hcp结构的$Zr(Fe, Cr)_2$或$Zr(Fe, Cr, Nb)_2$. 而Nb含量较高的0.48Nb和0.97Nb合金中, 析出第二相粒子基本都是hcp结构的$Zr(Fe, Cr, Nb)_2$. 根据图3所示的SAED谱可知, 第二相颗粒1 (图3a)为fcc结构的$Zr(Fe, Cr)_2$, 第二相颗粒2 (图3b)为fcc结构的$Zr(Fe, Cr, Nb)_2$, 而第二相颗粒3 (图3c)为hcp结构的$Zr(Fe, Cr, Nb)_2$. 但对颗粒1进行EDS分析发现, Zr的原子分数为57%, 表明此颗粒中元素的原子分数并不符合$Zr(Fe, Cr)_2$中Zr, Fe和Cr总量的原子比例, Zr的原子分数明显偏高, 这可能是因为在第二相的厚度方向还存在α-Zr基体的缘故. 由合金的成分可知, 5种合金仅仅是含Nb量不同, 0.12Nb~0.97Nb合金中Nb/Fe比(原子比)分别为0.38, 0.88, 1.50和3.03. 当Nb/Fe比为0.38和0.88时, 合金中析出的第二相主要为fcc结构, 而Nb/Fe比为1.50和3.03时, 合金中析出的第二相主要为hcp结构, Nb/Fe比在0.88~1.50之间时, 合金中析出第二相的晶体结构会发生明显变化.

2.2 在500 ℃过热蒸汽中的腐蚀行为

2.2.1 腐蚀增重 图4是锆合金在500 ℃, 10.3 MPa过热蒸汽中腐蚀增重随时间变化的曲线. 腐蚀0~65 h时, 5种合金样品的腐蚀增重数据十分相近, 在腐蚀65 h时, 耐腐蚀性能较好的0Nb合金样品的腐蚀增重为0.45 mg/cm^2, 而耐腐蚀性能较差

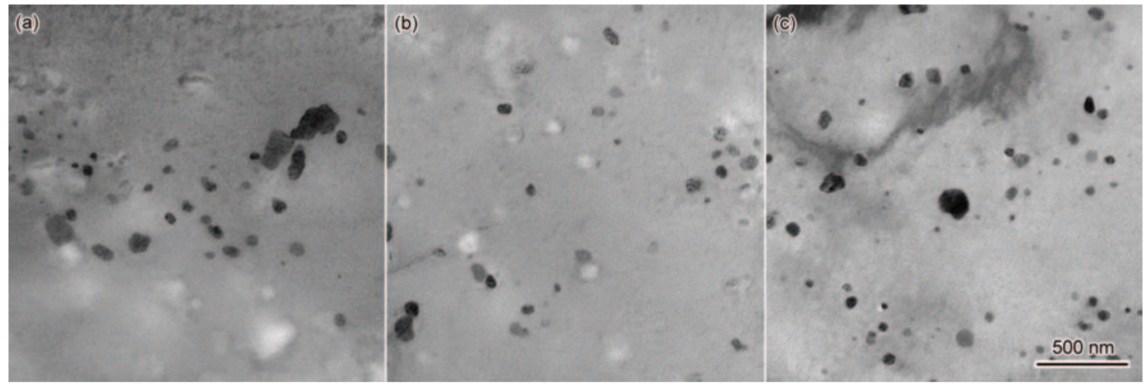


图2 Zr-0.72Sn-0.32Fe-0.14Cr-xNb合金的TEM像

Fig.2 TEM images of 0Nb (a), 0.12Nb (b) and 0.97Nb (c) alloys

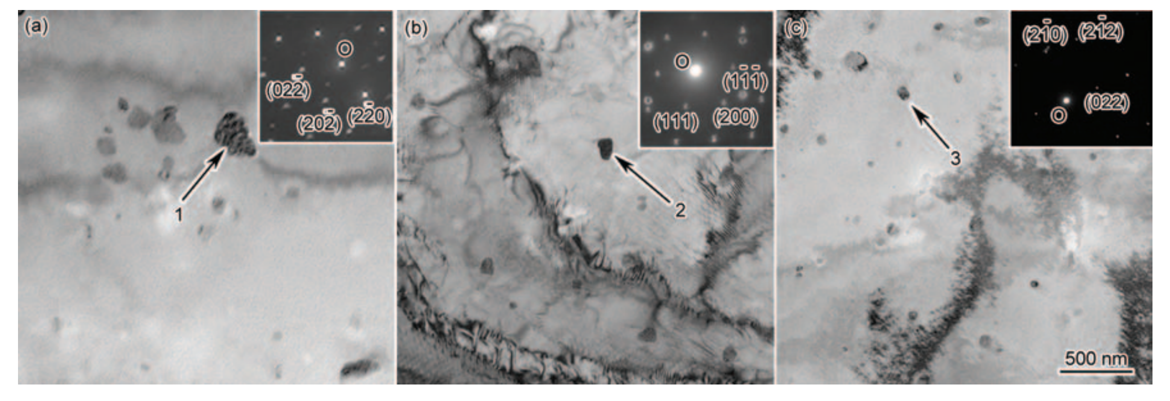


图3 Zr-0.72Sn-0.32Fe-0.14Cr-xNb合金中第二相形貌及SAED谱

Fig.3 TEM images and SAED patterns (insets) of second phase particles 1~3 in 0Nb (a), 0.12Nb (b) and 0.97Nb (c) alloys

的0.97Nb合金样品的腐蚀增重为0.55 mg/cm². 随着腐蚀时间的增加, 0.48Nb与0.97Nb合金样品的腐蚀增重迅速增加, 而0Nb, 0.12Nb和0.28Nb合金样品却一直维持着相对较低的腐蚀速率. 0.12Nb和0.28Nb合金样品一直保持着与0Nb合金样品相近的腐蚀增重. 图5是合金腐蚀250~500 h时的平均腐蚀速率与合金中Nb含量的关系. 由图可知, 当合金中Nb含量增加至0.28%以后, 腐蚀速率明显增加. 此外, 未添加Nb元素的0Nb合金并未出现疖状腐蚀, 并且在500 ℃过热蒸汽中表现出良好的耐腐蚀性能, 此合金与Zr-4的成分相比, 降低了Sn含量并提高了Fe和Cr的含量, 根据文献[15,16]报道, 此合金的耐腐蚀性能比Zr-4提高许多. 0.12Nb~0.97Nb合金样品在添加Nb以后, 虽然都没有出现疖状腐蚀, 但是耐均匀腐蚀性能却随着Nb含量的增加而降低, 只有在Nb含量低于0.28%时, 耐腐蚀性能才与不添加Nb的合金相当.

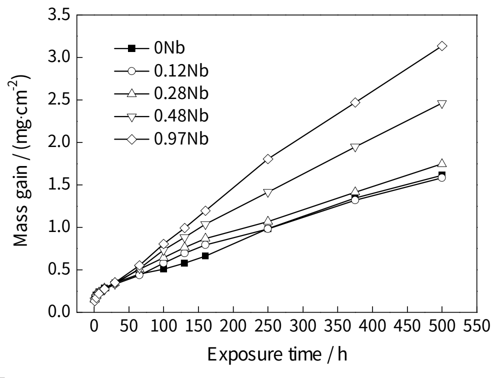


图4 Zr-0.72Sn-0.32Fe-0.14Cr-*x*Nb合金在500 ℃, 10.3 MPa过热蒸汽中腐蚀后的增重曲线

Fig.4 Mass gain curves of Zr-0.72Sn-0.32Fe-0.14Cr-*x*Nb alloys corroded in 500 ℃, 10.3 MPa superheated steam for different times

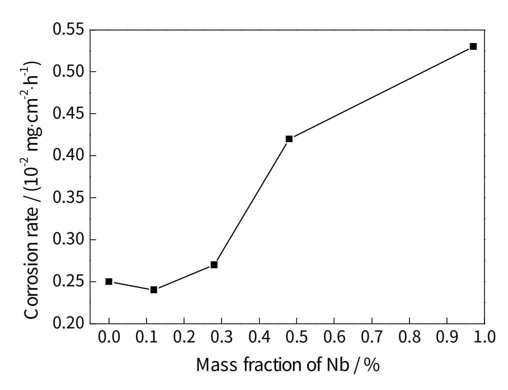


图5 Zr-0.72Sn-0.32Fe-0.14Cr-*x*Nb合金腐蚀250~500 h时平均腐蚀速率随Nb含量的变化

Fig.5 Variation of average corrosion rate of Zr-0.72Sn-0.32Fe-0.14Cr-*x*Nb alloys with Nb contents after corrosion for 250~500 h

2.2.2 氧化膜断口形貌　图6是0Nb, 0.28Nb和0.97Nb合金在腐蚀500 h后S_N面上氧化膜的断口形貌. 由图可见, 腐蚀500 h后, 氧化膜仍保持较好的致密性, 说明合金的耐腐蚀性能良好. 氧化膜断口上可以观察到少量的微裂纹, 大致与氧化膜/金属的界面平行. 文献[17~21]指出, 由于Zr的氧化物与形成该氧化物消耗的金属的体积比(PBR)为1.56, 金属Zr氧化后体积膨胀, 在金属表面的氧化膜中产生较大的压应力, 在这种情况下生成的ZrO_2晶体中会产生许多缺陷, 如空位、间隙原子、线缺陷、甚至体缺陷等. 而缺陷会在温度和压应力作用下发生扩散和凝聚, 在三晶交界处或者晶界上形成孔隙, 孔隙在应力作用下的集聚和扩展就会形成孔洞和微裂纹. 由于这个过程在氧化膜受到压应力情况下发生, 因此裂纹的方向一定是平行于压应力方向, 不可能垂直于压应力方向, 因此裂纹大致与氧化膜/金属的界面平行.

2.2.3 氧化膜生长规律　研究合金的腐蚀各向异性时, 测量腐蚀增重数据并不能反映出片状样品3个不同面上氧化膜生长可能存在的差异, 要了解这种差异, 只有测量3个不同面上氧化膜的厚度. 图7为锆合金在500 ℃, 10.3 MPa过热蒸汽中腐蚀

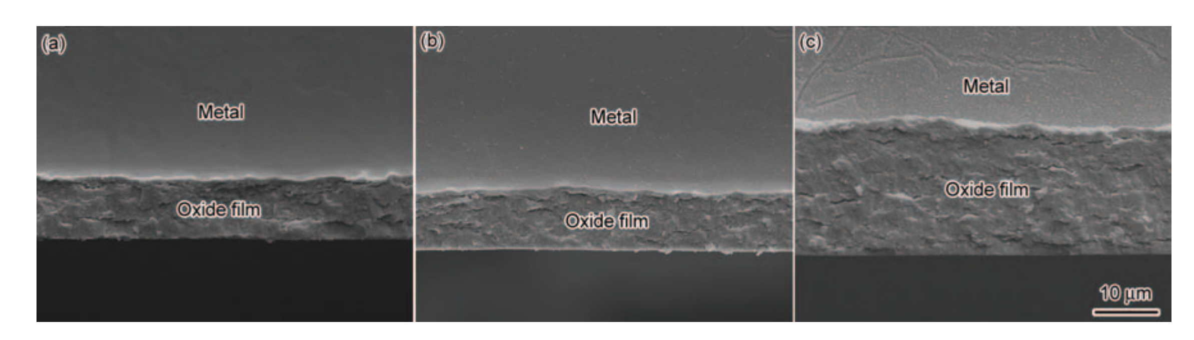


图6 Zr-0.72Sn-0.32Fe-0.14Cr-*x*Nb在500 ℃, 10.3 MPa过热蒸汽中腐蚀500 h后S_N面(轧面)上氧化膜的断口形貌

Fig.6 Fracture surface morphologies of oxide films formed on S_N surface (rolling surface) after exposed in 500 ℃, 10.3 MPa superheated steam for 500 h for 0Nb (a), 0.28Nb (b) and 0.97Nb (c) alloys

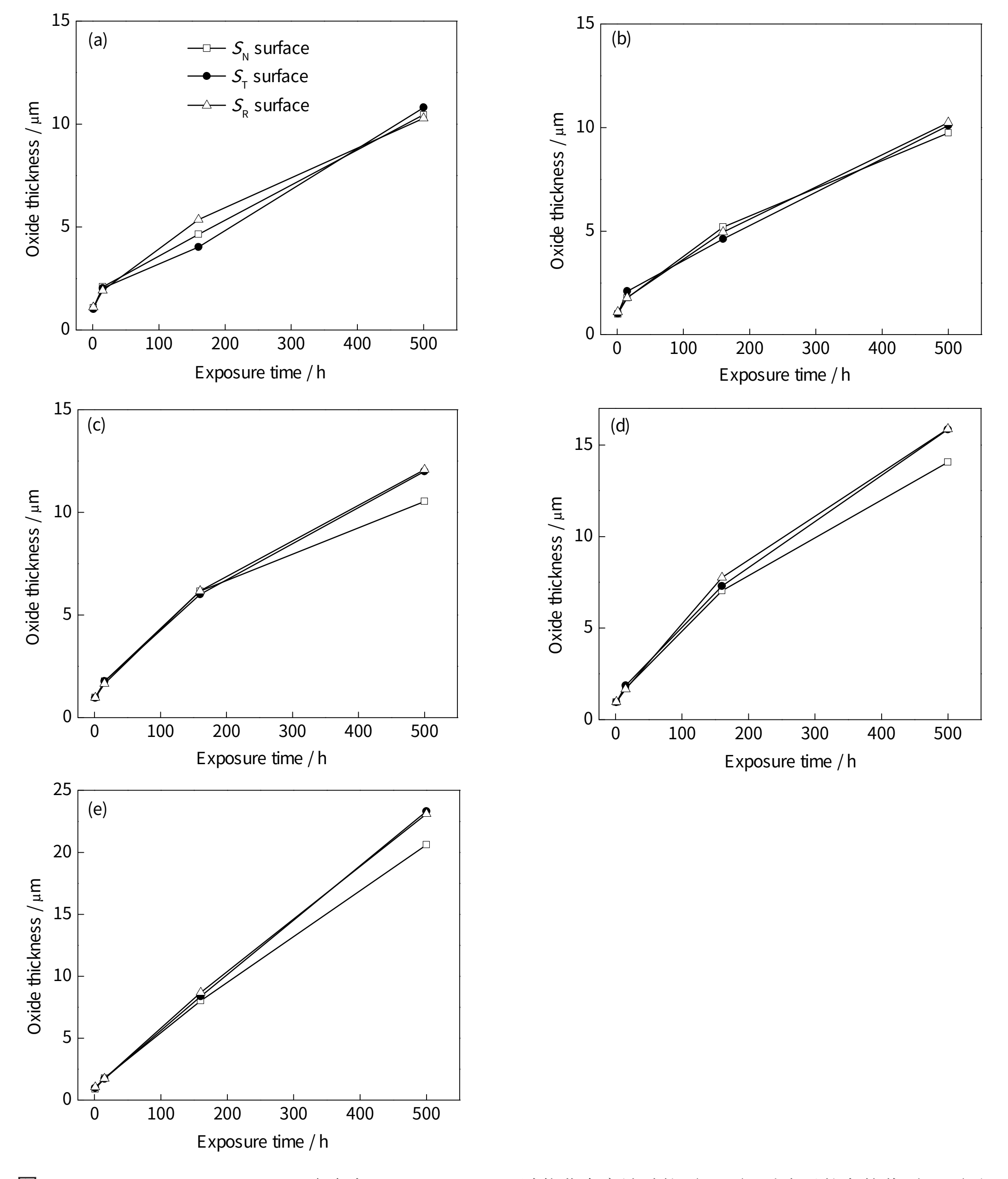


图7 Zr-0.72Sn-0.32Fe-0.14Cr-xNb合金在500 ℃, 10.3 MPa过热蒸汽腐蚀时轧面(S_N面)、垂直于轧向的截面(S_R面)和垂直于横向的截面(S_T面)上氧化膜厚度随腐蚀时间的变化

Fig.7 Oxide thickness on rolling surface (S_N), surface perpendicular to rolling direction (S_R) and surface perpendicular to transversal direction (S_T) as a function of exposure time for 0Nb (a), 0.12Nb (b), 0.28Nb (c), 0.48Nb (d) and 0.97Nb (e) alloys corroded in 500 ℃, 10.3 MPa superheated steam

1, 15, 160和500 h后在S_N, S_R和S_T面上的氧化膜厚度随腐蚀时间的变化曲线. 由图可见, 5种合金S_R与S_T面上的氧化膜厚度几乎完全相同, 且与各自S_N面上氧化膜的生长速率也基本没有差别, 没有表现出腐蚀各向异性.

Zr-4样品在500 ℃过热蒸汽中进行腐蚀时, 极易发生疖状腐蚀. 而与Zr-4具有相同合金元素的0Nb合金样品, 在降低了Sn和增加了Fe和Cr含量后, 不仅未出现疖状腐蚀, 还表现出优良的耐腐蚀性能. 周邦新等[22]研究热处理对Zr-4耐疖状腐蚀性能的影响时发现, 增加Fe和Cr合金元素在α-Zr中的过饱和固溶含量, 可以减弱样品腐蚀时氧化膜生长的各向异性, 延缓甚至阻止黑色氧化膜中疖状腐蚀斑"核"的形成. 由此, 0Nb合金样品在500 ℃过热蒸汽中腐蚀时未出现疖状腐蚀的原因一方面可归结于合金中具有较高的Fe和Cr含量, 另一方面也不能排除与降低Sn含量有关. 腐蚀500 h后, 与0Nb合金不同面上氧化膜厚度相比, 添加了0.12%Nb

的 0.12Nb 合金样品, 3 个面上的氧化膜厚度几乎没有差异, 说明添加少量 Nb 对合金在 500 ℃过热蒸汽中的耐腐蚀性能没有明显的影响. 但是随着 Nb 含量的增加, 样品不同面上的氧化膜厚度迅速增加, 表明添加 Nb 含量过高对耐腐蚀性能是有害的.

周邦新等[23]在对 Zr-Sn-Nb 合金耐疖状腐蚀性能影响的研究中指出, 由于晶体氧化时氧化膜生长的各向异性, 局部区域的氧化膜可以因晶体的不利取向而生长较快, 当生长至一定厚度后, 由于 Zr 形成 ZrO_2 的 PBR 为 1.56, 氧化膜的膨胀倾向会对基体金属施加张应力而使其变形, O^{2-} 沿着变形后金属中的位错通道扩散更快, 促进了氧化膜的生长而发展成疖状腐蚀斑. 添加不同合金元素, 改变了 α-Zr 中合金元素的固溶含量, 或改变热处理制度, 增加合金元素在 α-Zr 中的过饱和固溶含量, 都可以改变晶体氧化时氧化膜生长的各向异性, 也就改变了疖状腐蚀的成核过程, 从而影响耐疖状腐蚀性能. 孙国成等[12,24]研究 Zr-4 及含 Nb 的其它锆合金在 360 ℃ LiOH 水溶液、400 ℃过热蒸汽和 500 ℃过热蒸汽中的腐蚀结果都表明, 添加 Nb 可以抑制锆合金腐蚀各向异性, 由于 Nb 在 α-Zr 中的固溶度远高于 Fe 和 Cr 在 α-Zr 中的固溶度[22,25], 可以认为添加 Nb 对抑制锆合金腐蚀各向异性更加有效. 姚美意等[9]在 Zr-4 基础上添加 0.1%以上 Nb 后抑制疖状腐蚀的研究结果也证实了这一点. 但是, 相对于 Zr-4 降低了 Sn 含量并提高 Fe 和 Cr 含量后的 0Nb 合金, 在 500 ℃过热蒸汽中腐蚀时没有腐蚀各向异性, 也未出现疖状腐蚀, 说明锆合金腐蚀各向异性会受到多种因素的影响, 其影响机理较为复杂, 仍需进一步的研究.

结合 5 种合金在 500 ℃过热蒸汽中的腐蚀结果和合金显微组织分析表明, 0.12Nb~0.97Nb 合金的耐腐蚀性能随 Nb/Fe 比的增加而不断变差, 明显变化发生在 Nb 含量由 0.28%增加到 0.48%时, 即 Nb/Fe 比为 0.88~1.50. Kim 等[26]在研究 Nb/Fe 比对 Zr-Nb-Fe 合金腐蚀特性的影响时发现, 合金中保持 Nb 与 Fe 总含量为 0.8%不变, Nb 含量变化范围为 0.3%~0.7%, Fe 含量变化范围为 0.1%~0.5%时, Zr-Nb-Fe 合金的耐腐蚀性能随着 Nb/Fe 比的降低而得到改善, Zr-Nb-Fe 合金的耐腐蚀性能会在 Nb/Fe 比在 1.0~1.7 之间发生显著变化, 且合金中析出第二相的晶体结构也在 Nb/Fe 为 1.0~1.7 之间发生变化, 低 Nb/Fe 比的合金中第二相主要是 fcc 结构的 $(Zr, Nb)_2Fe$, 而高 Nb/Fe 比的合金中第二相主要是 hcp 结构的 $Zr(Nb, Fe)_2$; 在氧化膜厚度相同的情况下, 低 Nb/Fe 比合金的氧化膜中四方结构的 ZrO_2 (t-ZrO_2)的体积分数较高, fcc 结构的 $(Zr, Nb)_2Fe$ 氧化后是纳米微晶结构, 可以稳定附近的 ZrO_2 柱状晶, 有利于提高合金耐腐蚀性能, 而高 Nb/Fe 比合金的氧化膜中 t-ZrO_2 的体积分数较低, hcp 结构的 $Zr(Nb, Fe)_2$ 氧化后是非晶结构, 会促使附近的 ZrO_2 柱状晶向等轴晶转化, 降低合金的耐腐蚀性能. 本工作的研究结果也表明, 合金中的 Nb/Fe 比与合金的耐腐蚀性能以及合金中第二相的晶体结构有着相关性, 但 fcc 结构的 $Zr(Fe, Cr)_2$ 和 hcp 结构的 $Zr(Fe, Cr, Nb)_2$ 在氧化过程中会生成什么晶体结构的氧化物, 以及对氧化膜的显微组织会产生什么影响还需进一步的研究.

3 结论

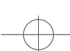
(1) Zr-0.72Sn-0.32Fe-0.14Cr 合金中的第二相主要是 fcc 结构的 $Zr(Fe, Cr)_2$, 随着 Nb 含量的增加, 第二相转变为 $Zr(Fe, Cr, Nb)_2$, 晶体结构也由 fcc 变为 hcp. 即使在添加 0.97%Nb 的合金中, 也没有检测到 β-Nb 第二相.

(2) Zr-0.72Sn-0.32Fe-0.14Cr 合金在 500 ℃过热蒸汽中腐蚀时表现出优良的耐腐蚀性能, 并未产生疖状腐蚀. 在 Zr-0.72Sn-0.32Fe-0.14Cr 合金成分基础上, 添加(0.12%~0.97%)Nb 的合金在 500 ℃过热蒸汽中腐蚀时也未出现疖状腐蚀. 对于具有轧制再结晶织构的板状样品, 这几种合金都没有观察到腐蚀各向异性的特征.

(3) 在 Zr-0.72Sn-0.32Fe-0.14Cr 合金中添加 Nb 的含量小于 0.28%时, 对 500 ℃过热蒸汽中的耐腐蚀性能没有明显的影响, 但添加 Nb 含量大于 0.28%后, 氧化膜生长速率增快, 耐腐蚀性能明显变差.

参考文献

[1] Zhao W J, Zhou B X, Miao Z, Peng Q, Jiang Y R, Jiang H M, Pang H. *Atom Energy Sci Technol*, 2005; 39(suppl): 1
(赵文金, 周邦新, 苗 志, 彭 倩, 蒋有荣, 蒋宏曼, 庞 华. 原子能科学技术, 2005; 39(增刊): 1)
[2] Cox B. *J Nucl Mater*, 2005; 336: 331
[3] Sabol G P. In: Rudling P, Kammenzind B eds., *Zirconium in the Nuclear Industry: Fourteenth International Symposium, ASTM STP 1467*, Stockholm: ASTM, 2004: 3
[4] Sabol G P, Comstock R J, Weiner R A. In: Garde A M, Bradley E R eds., *Zirconium in the Nuclear Industry: Tenth International Symposium, ASTM STP 1245*, Baltimore, MD: ASTM, 1994: 724
[5] Nikulina A V, Markelov V A, Peregud M M. In: Bradley E R, Sabol G P eds., *Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium, ASTM STP 1295*, Garmisch-Partenkirchen, Germa-



ny: ASTM, 1996: 785

[6] Zhao W J. *Rare Met Lett*, 2004; 23(5): 15
(赵文金. 稀有金属快报, 2004; 23(5): 15)

[7] Zhou B X. *J Met Heat Treat*, 1997; 18(3): 8
(周邦新. 金属热处理学报, 1997; 18(3): 8)

[8] Liu W Q, Zhu X Y, Wang X J, Li Q, Yao M Y, Zhou B X. *Atom Energy Sci Technol*, 2010; 44: 1477
(刘文庆, 朱晓勇, 王晓姣, 李 强, 姚美意, 周邦新. 原子能科学技术, 2010; 44: 1477)

[9] Yao M Y, Zhou B X, Li Q, Xia S, Liu W Q. *Shanghai Met*, 2008; 30(6): 1
(姚美意, 周邦新,李 强, 夏 爽, 刘文庆. 上海金属, 2008; 30(6): 1)

[10] Zhao W J, Miao Z, Jiang H M, Yu X W, Li W J, Li C, Zhou B X. *J Chin Soc Corros Prot*, 2002; 22: 124
(赵文金, 苗 志, 蒋宏曼, 于晓卫, 李卫军, 李 聪, 周邦新. 中国腐蚀与防护学报, 2002; 22: 124)

[11] Zhou B X, Peng J C, Yao M Y, Li Q, Xia S, Du C X, Xu G. In: Limbäck M, Barbéris P eds., *Zirconium in the Nuclear Industry: Sixteenth International Symposium, ASTM STP 1529*, Bridgeport: ASTM, 2011: 620

[12] Sun G C, Zhou B X, Yao M Y, Xie S J, Li Q. *Acta Metall Sin*, 2012; 48: 1103
(孙国成, 周邦新, 姚美意, 谢世敬, 李 强. 金属学报, 2012; 48: 1103)

[13] Yao M Y, Li S L, Zhang X, Peng J C, Zhou B X, Zhao X S, Shen J Y. *Acta Metall Sin*, 2011; 47: 865
(姚美意, 李士炉, 张 欣, 彭剑超, 周邦新, 赵旭山, 沈剑韵. 金属学报, 2011; 47: 865)

[14] Toffolon C, Brachet J C, Servant C, Legras L, Charquet D, Barberis P, Mardon J P. In: Moan G D, Rudling P eds., *Zirconium in the Nuclear Industry: Thirteenth International Symposium, ASTM STP 1423*, West Conshohochen: ASTM, 2002: 361

[15] Takeda K, Anada H. In: Sabol G P, Moan G D eds., *Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium, ASTM STP 1354*, West Conshohochen: ASTM, 2000: 592

[16] Broy Y, Garzarolli F, Seibold A, van Swam L F. In: Sabol G P, Moan G D eds., *Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium, ASTM STP 1354*, West Conshohochen: ASTM, 2000: 609

[17] Zhou B X, Li Q, Yao M Y, Liu W Q, Chu Y L. *J ASTM Int*, 2008; 5: 360

[18] Zhou B X, Li Q, Yao M Y, Liu W Q. *Nucl Power Eng*, 2005; 26: 364
(周邦新, 李 强, 姚美意, 刘文庆. 核动力工程, 2005; 26: 364)

[19] Zhou B X, Li Q, Huang Q, Miao Z, Zhao W J, Li C. *Nucl Power Eng*, 2000; 21: 339
(周邦新, 李 强, 黄 强, 苗 志, 赵文金, 李 聪. 核动力工程, 2000; 21: 339)

[20] Liu W Q, Li Q, Zhou B X, Yan Q S, Yao M Y. *Nucl Power Eng*, 2005; 26: 249
(刘文庆, 李 强, 周邦新, 严青松, 姚美意. 核动力工程, 2005; 26: 249)

[21] Zhou B X, Li Q, Liu W Q, Yao M Y, Chu Y L. *Rare Met Mater Eng*, 2006; 35: 1009
(周邦新, 李 强, 刘文庆, 姚美意, 褚于良. 稀有金属材料与工程, 2006; 35: 1009)

[22] Zhou B X, Li Q, Yao M Y, Xia S, Liu W Q, Chu Y L. *Rare Met Mater Eng*, 2007; 36: 1129
(周邦新, 李 强, 姚美意, 夏 爽, 刘文庆, 褚于良. 稀有金属材料与工程, 2007; 36: 1129)

[23] Zhou B X, Yao M Y, Li Q, Xia S, Liu W Q, Chu Y L. *Rare Met Mater Eng*, 2007; 36: 1317
(周邦新, 姚美意, 李 强, 夏 爽, 刘文庆, 褚于良. 稀有金属材料与工程, 2007; 36: 1317)

[24] Sun G C. *Master Thesis*, Shanghai University, 2012
(孙国成. 上海大学硕士学位论文, 2012)

[25] Woo O T, Griffiths M. *J Nucl Mater*, 2009; 384: 77

[26] Kim H G, Park J Y, Jeong Y H. *J Nucl Mater*, 2005; 345: 1

(责任编辑:罗艳芬)

